

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-137028

(43)公開日 平成9年(1997)5月27日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/02	L H R		C 0 8 L 33/02	L H R
33/14	L J D		33/14	L J D
C 0 9 J 7/00	J H L		C 0 9 J 7/00	J H L
133/02	J D A		133/02	J D A
133/14	J D D		133/14	J D D
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-283142

(22)出願日 平成7年(1995)10月31日

(71)出願人 590000422

ミネソタ マイニング アンド マニユフ
ァクチャリング カンパニー
アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,
セント ポール, スリーエム センター
(番地なし)

(72)発明者 川手 恒一郎

神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友
スリーエム株式会社内

(72)発明者 石井 栄美

神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友
スリーエム株式会社内

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54)【発明の名称】 反応性ホットメルト組成物、反応性ホットメルト組成物調製用組成物、フィルム状ホットメルト
接着剤

(57)【要約】

【課題】 容易にホットメルトコーティングでき、被着
体を接着した後速やかに、放射線および水分を必要とせ
ずに加熱により架橋でき、架橋に際して水分を発生せ
ず、ホットメルト時の流動性が高いホットメルト組成物
を提供する。

【解決手段】 (a) 分子内にエポキシ基を有するポリ
オレフィンを含む熱可塑性高分子、および (b) (b-
1) 脂肪族アルキル (メタ) アクリレートと、 (b-
2) 分子内にエポキシ基と反応可能な官能基を有するア
クリル化合物とを含んでなる放射線重合性成分を含んで
なる前駆組成物、およびこれに放射線を照射して放射線
重合性成分を重合させて得た反応性ホットメルト組成
物。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 分子内にエポキシ基を有するポリオレフィンを含む熱可塑性高分子、および (b) 脂肪族アルキル (メタ) アクリレートと、分子内にエポキシ基と反応可能な官能基を有するアクリル化合物とを含んでなる成分を放射線重合して得られる共重合体を含んでなる反応性ホットメルト組成物。

【請求項 2】 前記エポキシ基と反応可能な官能基が、カルボキシル基である請求項 1 の反応性ホットメルト組成物。

【請求項 3】 (a) 分子内にエポキシ基を有するポリオレフィンを含む熱可塑性高分子、および (b) (b-1) 脂肪族アルキル (メタ) アクリレートと、(b-2) 分子内にエポキシ基と反応可能な官能基を有するアクリル化合物とを含んでなる放射線重合性成分を含んでなる前駆組成物に、放射線を照射して上記放射線重合性成分を重合させて得た請求項 1 の反応性ホットメルト組成物。

【請求項 4】 (a) 分子内にエポキシ基を有するポリオレフィンを含む熱可塑性高分子、および (b) (b-1) 脂肪族アルキル (メタ) アクリレートと、(b-2) 分子内にエポキシ基と反応可能な官能基を有するアクリル化合物とを含んでなる放射線重合性成分を含んでなる、反応性ホットメルト組成物調製用組成物。

【請求項 5】 請求項 1 に記載の反応性ホットメルト組成物からなるフィルム状ホットメルト接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、反応性ホットメルト組成物、ならびに、その様な反応性ホットメルト組成物の前駆体として適している反応性ホットメルト組成物調製用組成物に関する。本発明による反応性ホットメルト組成物は、ホットメルト接着剤として使用でき、特に、所定の厚みを有するフィルム状接着剤として有利に使用できる。この様なホットメルト接着剤は、ICチップ等の電子部品の基板への接着、多層基板回路 (multilayer electronic interconnect circuits) の製造に特に有用である。この様な基板には、セラミック、金属、プラスチックなどが使用でき、本発明による反応性ホットメルト接着剤は、これら基板に対して良好な接着性を有する。

【0002】

【従来の技術】ホットメルト接着剤は、常温で固体の熱可塑性樹脂組成物を溶融させ、被着体へ適用後に冷却、固化させる物理的変化のみで接着力を発現するので高速接着が可能であり、これを用いて生産する製品の生産性を高くすることができる。この様なホットメルト接着剤は、主に包装や木工に利用されてきたが、近年、電気・電子分野でも広く利用されるようになってきた。

【0003】しかしながら、通常のホットメルト接着剤

2

は、その接着原理から明らかな様に接着剤の融点以上の温度での接着力に乏しく、すなわち耐熱性に劣る。この様な低い耐熱性は電気・電子分野での用途を著しく制限している。たとえば、ICのリードフレームにリードピンを固定するために使用される接着剤は、180℃で熱圧着された後に、半田付けのために熱圧着温度以上の、たとえば230～260℃の高温環境に置かれる。したがって、通常のホットメルト接着剤は、この様な高温環境では十分な接着力を保持できないので、この様な用途に利用することはできなかった。

【0004】一方、耐熱性を向上させるための改良されたホットメルト接着剤として、接着後の架橋反応を可能にした、いわゆる反応性ホットメルト接着剤が知られている。従来の反応性ホットメルト接着剤の例としては、次の(1)～(5)のタイプを挙げることができる。

(1) イソシアネート基を有する高分子を含有する湿気硬化型ホットメルト接着剤 (米国特許 5,418,288号 (特開平 6-158017号公報に対応) など)。

(2) シリル基を有する高分子を含有するシラノール縮合型ホットメルト接着剤 (特開平 5-320608号公報など)。

(3) アクリロイル基を有する高分子を含有するラジカル重合型ホットメルト接着剤 (特開昭 63-230781号公報など)。

(4) グリシジル基を有する高分子とフェノール樹脂とを含有する熱硬化型ホットメルト接着剤 (特開平 6-172731号公報等に開示)。

(5) 熱接着後に放射線照射により架橋させる方法 (特開平 6-306346号公報など)。

【0005】しかしながら、これら文献に開示された反応性ホットメルト接着剤では、以下の①～⑥の様な問題点をいまだ有している。

①一般に架橋反応が遅く、長時間のポストキュアが必要である (たとえば、上記(1)、(2)の場合)。

②架橋反応の際に水分を必要とし、外気と接触しにくい部分の接着には不向きであるものがある (たとえば、上記(1)の場合)。

③反応副生成物として水分を発生し、特に電子部品の接着分野において接着力の経時劣化等の悪影響を及ぼすものがある (たとえば、上記(2)の場合)。

④フィルム状に成形するために溶剤を必要とし、接着完了後の残留溶剤が悪影響を及ぼすものがある (たとえば、上記(1)～(4)の場合)。

⑤一般に常温 (約25℃) で保存した場合でも架橋反応が徐々に進み、貯蔵安定性が低い (たとえば、上記(1)～(3)の場合)。

⑥放射線架橋タイプのものは、放射線が照射できない若しくは照射しにくい部分の接着には不向きである (上記(5)の場合)。

たとえば、上記(3)の問題点は、電子部品の接着に対

(3)

3

して次の様に影響する。すなわち、金属製の電極および配線板との接続部が、水蒸気のアウト・ガスにより汚染される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第1の目的は、上記①～⑥の従来の反応性ホットメルト接着剤の有する問題点をすべて同時に解決できる、反応性ホットメルト組成物を提供することにある。また、本発明の第2の目的は、上記①～⑥の問題点をすべて同時に解決できる、反応性ホットメルト組成物の調製に特に適した調製用組成物を提供することにある。さらに、本発明の第3の目的は、上記①～⑥の問題点をすべて同時に解決できる、反応性ホットメルト組成物の接着剤の使用形態として特に適したホットメルトフィルム接着剤を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決すべく、(a)分子内にエポキシ基を有するポリオレフィンを含む熱可塑性高分子、および(b)脂肪族アルキル(メタ)アクリレートと、分子内にエポキシ基と反応可能な官能基を有するアクリル化合物とを含んでなる成分を放射線重合して得られる共重合体を含んでなる反応性ホットメルト組成物を提供する。なお、「(メタ)アクリレート」は、アクリレートとメタクリレートとの総称である。

【0008】本発明の反応性ホットメルト組成物(以下単に、「ホットメルト組成物」と呼ぶことがある。)は、常温(約25℃、以下「常温」という用語は、約25℃を意味する。)で固体であるが、通常のホットメルト接着剤の場合に比べて低い温度、たとえば120℃以下で溶融し、容易にホットメルトコーティングでき、被着体を接着した後速やかに、放射線および水分を必要とせず、加熱により架橋させることができる。したがって、熱架橋タイプのホットメルト接着剤として有利に使用でき、その場合、放射線架橋タイプおよび湿気硬化タイプの場合の上記の様な問題点を解決できる。

【0009】また、架橋反応は、実質的に、分子内にエポキシ基を有するオレフィンを含む熱可塑性高分子(詳細は後述する。)の「エポキシ基」と、放射線共重合体(詳細は後述する。)の「エポキシ基と反応可能な官能基」との反応であるので、水分等の反応副生成物を発生しない。このホットメルト組成物は、ホットメルト時の流動性が比較的高く、フィルム状に成形するために溶剤を必要としない。また、上記熱可塑性高分子からなる結晶相と、上記放射線共重合体からなるアモルファス相とが相分離構造を形成するので、貯蔵安定性にすぐれる。一方、上記結晶相が溶融する温度以上で加熱すると、上記熱可塑性高分子と上記放射線共重合体とが相溶し、架橋反応が急速に起こり、ポストキュアが比較的短時間で進行する。

4

【0010】すなわち、「結晶相」と「アモルファス相」とが、加熱前には相分離し、上記熱可塑性高分子の融点以上の温度で加熱されると融解し、結晶相が部分的にまたは完全に消失することが、偏光顕微鏡(倍率は、通常100～400倍)により観察できる。結晶相の寸法は通常0.1μm～100μmである。また、組成物中に結晶相が存在しこれた融解することは、DSC(示差走査熱量計)による融解熱の測定により確認できる。

【0011】この様なホットメルト組成物は、(a)分子内にエポキシ基を有するポリオレフィンを含む熱可塑性高分子、および(b)(b-1)脂肪族アルキル(メタ)アクリレートと、(b-2)分子内にエポキシ基と反応可能な官能基を有するアクリル化合物とを含んでなる放射線重合性成分を含んでなり、反応性ホットメルト組成物調製用組成物から容易に調製できる。

すなわち、この調製用組成物に紫外線、電子線等の放射線を照射し、実質的に放射線重合性成分(詳細は後述する。)のみを重合させ、固化させてホットメルト組成物とすることができる。この様な調製方法によれば、上記の様な相分離構造が容易に形成される。

【0012】また、本発明によるホットメルト組成物からなる、所定の厚みのフィルム状ホットメルト接着剤は、ホットメルト性の接着材料として有利な使用形態あり、同時に上記の従来のホットメルト接着剤の有する課題を解決できる。このフィルム状ホットメルトフィルム接着剤は、たとえば、2枚の被着体の間にフィルム接着剤を挟み、所定の温度で熱圧着を行うだけで容易に熱接着し、さらに所定温度、所定時間のポストキュア処理を施すことにより、すぐれた接着性能を発揮する。

【0013】

【発明の実施の形態】

1. 分子内にエポキシ基を有するポリオレフィンを含む熱可塑性高分子

本発明で使用する「分子内にエポキシ基を有するポリオレフィンを含む熱可塑性高分子(a)(以下、単に「熱可塑性高分子」と呼ぶことがある。)」は、本発明のホットメルト組成物を比較的低温、たとえば120℃以下で溶融させ、ホットメルトコーティングを容易にし、ホットメルト組成物に良好な熱接着性(組成物が冷却、固化した段階での被着体に対する接着性を意味する。)を付与し、さらに、ホットメルト組成物を加熱したときに放射線共重合体と架橋反応して組成物の凝集力を高める機能を有する。この様な高凝集力は、ホットメルト組成物の剥離接着力(本明細書では「剥離強度」とも呼ぶ。)等の接着性能を向上させるのに有利である。

【0014】ここで、「分子内にエポキシ基を有するポリオレフィンを含む熱可塑性高分子」とは、(i)分子内にエポキシ基を有するモノマーと、(ii)オレフィン系モノマーとを含んでなるモノマー混合物を出発モノマーとして誘導される共重合体を意味する。

50

(4)

5

【0015】上記(i)のモノマーの具体例としては、グリシジル(メタ)アクリレート等の分子内にエポキシ基を有する(メタ)アクリレートを挙げることができる。また、上記(ii)のモノマーの具体例としては、エチレンまたはプロピレンを挙げることができる。さらに、上記以外の第3のモノマーとして、アルキル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル等が使用できる。

【0016】上記の熱可塑性高分子の具体例としては、

[I] グリシジル(メタ)アクリレートとエチレンの2元共重合体、[II] グリシジル(メタ)アクリレート、酢酸ビニルおよびエチレンの3元共重合体、[III] グリシジル(メタ)アクリレート、エチレンおよびアルキル(メタ)アクリレートの3元共重合体、を挙げることができる。この様な熱可塑性高分子では、グリシジル

(メタ)アクリレートとエチレンとからなるモノマー混合物を重合させてなる繰り返し単位を、高分子全体に対して、通常50重量%以上含み、好適には75重量%以上含む。また、上記繰り返し単位中の、グリシジル(メタ)アクリレート(A)とエチレン(E)の重量比率

(A:E)は、好ましくは60:40~1:99、より好ましくは30:70~5:95の範囲である。

【0017】上記の様なグリシジル(メタ)アクリレートとエチレンとを出発モノマーとして得られる共重合体を熱可塑性高分子として用いると、組成物のホットメルトコーティングをさらに容易にし、熱接着性がさらに改善され、放射線共重合体と架橋反応がさらに良好になる。また、この様な熱可塑性高分子の融点は通常約120℃以下であり、ホットメルト組成物が比較的低温でホットメルトコーティングできる様にする。さらに、この様な熱可塑性高分子は1種単独または2種以上の混合物として使用することができる。

【0018】本発明に使用できる熱可塑性高分子の190℃において測定したメルトフローレート(以下、「MFR」と略号を用いる場合もある。)は、好適には10~1,000g/10分の範囲である。MFRが10g/10分未満では、ホットメルト組成物の前駆組成物をつくるときに他の成分との混合が困難になる傾向があり、MFRが1,000g/10分以上では、ホットメルト組成物の凝集力が低下するおそれがある。ここで、「MFR」は、JIS K 6760の規定に従い測定した値である。また、本発明に使用できる熱可塑性高分子の重量平均分子量は、MFRが上記の様な範囲になる様に選択され、通常は、20万以下である。

【0019】また、本発明によるホットメルト組成物調製用組成物中に含まれる熱可塑性高分子の割合は、好適には20~95重量%の範囲である。20重量%未満では熱接着性が悪くなる傾向があり、反対に95重量%を超えると調製用組成物の粘度が高くなり、その取り扱いが困難になるおそれがある。

【0020】2. 放射線共重合体

6

本発明で使用する「放射線共重合体」は、「脂肪族アルキル(メタ)アクリレート」(詳細は後述する。)と、「分子内にエポキシ基と反応可能な官能基を有するアクリル化合物」(詳細は後述する。)とを必須成分とする放射線重合性成分を出発原料として生成した共重合体である。放射線共重合体は、ホットメルト組成物中で、上記熱可塑性高分子からなる結晶相と相分離したアモルファス相を形成し、組成物の貯蔵安定性を高める様に作用する。また、ホットメルト組成物が加熱され、上記熱可塑性高分子が溶融する温度になると、上記熱可塑性高分子と放射線共重合体とが部分的に混合され、架橋反応を生じさせる様に作用する。

【0021】この様な放射線共重合体は、好適には、上記熱可塑性高分子と、放射線重合性成分とを含んでなる前駆組成物、すなわち、ホットメルト組成物調製用組成物に、放射線を照射してその放射線重合性成分を重合させて生成する。この様にすると、上記の様な相分離構造が安定して形成され、組成物の貯蔵安定性がいっそう高められるからである。この様な放射線共重合体と上記エポキシ基を有する熱可塑性高分子との架橋反応は、通常120~180℃の範囲の温度で開始し、数分から数時間の間で架橋反応が完了する。しかしながら、ホットメルトコーティングが可能な120℃付近の温度では反応時間が比較的長くなるので、好適には140℃以上の温度で架橋させる。すなわち、比較的短時間に行われるホットメルトコーティングを約120℃以下の温度で行い、架橋反応の進行によるコーティング性能(coatability)の低下を回避しつつ、140℃以上の温度で架橋を行い接着完了まで時間を短縮出来る。また、放射線共重合体の出発原料である放射線重合性成分には、本発明の目的を損なわない範囲において、その他の放射線重合性化合物を含むことができる。

【0022】3. 脂肪族アルキル(メタ)アクリレート
本発明で使用する「脂肪族アルキル(メタ)アクリレート」(以下単に、「脂肪族アクリレート」と呼ぶことがある。)は、後述する「分子内にエポキシ基と反応可能な官能基を有するアクリル化合物」とともに、放射線共重合体の必須の出発原料である。この脂肪族アクリレートは、ホットメルト組成物においては、溶融時に、放射線共重合体とポリオレフィンを含む熱可塑性高分子との相溶性を良好にする様に作用する。また、調製用組成物をつくる際には、上記熱可塑性高分子を溶解し、調製用組成物の粘度を下げてその取り扱いを容易にし、他の放射線重合性成分とともに重合されて固体のホットメルト組成物を形成する、反応性希釈剤として機能する。

【0023】ここで、「脂肪族アルキル(メタ)アクリレート」の「脂肪族アルキル基」は、(i)メチル、エチル、プロピル等の非環式アルキル基、(ii)イソボルニル、シクロヘキシル、ジシクロペンタニル等の脂環式アルキル基等から選択することができる。好適には脂環

(5)

7

式アルキル基を含む脂肪族アクリレートであり、これは、ホットメルト組成物のガラス転移点を高め、その強度、耐熱性および接着性能を容易に向上させるからである。脂肪族アルキル（メタ）アクリレートの好ましい例としては、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレートを挙げることができる。

【0024】また、本発明によるホットメルト組成物の調製用組成物中に含まれる脂肪族アクリレートの割合は、好適には4～79重量%の範囲である。4重量%未

【0025】4. 分子内にエポキシ基と反応可能な官能基を有するアクリル化合物

本発明で使用する「分子内にエポキシ基と反応可能な官能基を有するアクリル化合物」（以下単に、「アクリル化合物」と呼ぶことがある。）は、上記脂肪族アクリレートとともに、放射線共重合体の必須の出発原料であり、放射線共重合体と熱可塑性高分子との架橋反応を可

【0026】ここで、「エポキシ基と反応可能な官能基」とは、カルボキシル基、水酸基、アミノ基等のエポキシ基を開環させる活性水素を有する官能基を意味する。好適には、反応性の高さと貯蔵安定性の良さのバランスからカルボキシル基である。反応性が高すぎる官能基は、架橋反応に有利であるが貯蔵安定性を犠牲にする傾向があり、カルボキシル基はこれらの特性において良好なバランスを有する。また、「アクリル化合物」とは、（メタ）アクリロイル基を有するモノマーまたはオリゴマーを意味する。好適には、調製用組成物の粘度を下げてその取り扱いを容易にすることから、モノマーである。

【0027】この様なアクリル化合物の好ましい例は、（メタ）アクリル酸、ヒドロキシヘキサン酸（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性フタル酸（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性マロン酸（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性グルタル酸（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性アジピン酸（メタ）アクリレートである。

【0028】また、本発明によるホットメルト組成物の調製用組成物中に含まれる上記アクリル化合物の割合は、好ましくは1～30重量%の範囲である。1重量%未満では架橋させることができないおそれがあり、反対に30重量%を超えると調製用組成物のつくるときに、均一な混合物が得られないおそれがある。

【0029】5. その他の材料

本発明のホットメルト組成物には、その目的を損なわない範囲において、上記熱可塑性高分子以外の熱可塑性樹脂を含有させることができる。この熱可塑性樹脂は、い

8

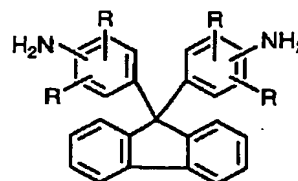
わゆる粘着付与樹脂として機能し、組成物の熱圧着時の弾性率を適度に低下させ、熱接着性をいっそう向上させる様に作用する。したがって、本発明によるホットメルト組成物を接着剤として使用する場合、この様な熱可塑性樹脂を併用することが好適である。

【0030】この様な熱可塑性樹脂の具体例としては、ロジン樹脂、テルペンフェノール樹脂、テルペン樹脂、芳香族炭化水素変性テルペン樹脂、石油樹脂、クマロン・インデン樹脂、スチレン樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、ポリオレフィン樹脂を挙げることができる。熱可塑性樹脂の含有量は、調製用組成物に含まれる成分全重量に対して、1～30重量%の範囲の割合になる様に選択される。1重量%未満ではホットメルト組成物の熱接着性を向上させる効果が得られないおそれがあり、反対に30重量%を超えると、ホットメルト組成物の凝集力、耐熱性が低下する傾向がある。

【0031】また、本発明によるホットメルト組成物には、その目的を損なわない範囲において、架橋密度を高めるために、熱可塑性高分子のエポキシ基と反応する架橋剤を添加することができる。架橋剤の具体例としては、アミン類、カルボン酸、酸無水物、ポリアミド樹脂、ジシアンジアミド系硬化剤（ジシアンジアミドおよびその誘導体を含む）、有機酸ヒドラジド類、イミダゾール誘導体、ジアミノマレオニトリルまたはその誘導体、メラミンおよびその誘導体を挙げることができる。特に、式（1）

【0032】

【化1】



【式中、Rは、独立してそれぞれ水素、塩素、もしくはメチル、エチルまたはプロピルなどのアルキル基を表す。】で示されるフルオレンアミンまたはイミダゾール誘導体が、潜在性にすぐれることから好適である。

【0033】その他、本発明の調製用組成物には、放射線重合を促進するために、光ラジカル重合開始剤または光カチオン重合開始剤を添加することができる。特に、放射線が紫外線である場合は、光ラジカル重合開始剤の添加が有用である。好適な光ラジカル開始剤は、開裂タイプのものであり、具体例として、チバガイギー（株）社より入手可能な「ダロキュアーD1173」、「イルガキュアー（IRGACURE）-651」を挙げることができる。また、酸化防止剤、紫外線吸収剤、充填材、滑剤、ゴム成分、などの添加剤を、その目的に応じて加えることができる。充填剤として導電性粒子を添加することもできる。

(6)

9

【0034】6. ホットメルト組成物の調製方法

本発明のホットメルト組成物は、たとえば以下の様にして調製することができる。熱可塑性高分子、放射線重合性成分（脂肪族アルキル（メタ）アクリレートと分子内にエポキシ基と反応可能な官能基を有するアクリル化合物とを必須とする。）、および必要に応じて添加する成分、すなわち、粘着付与成分、ラジカル開始剤、その他の添加剤等、からなる混合物を所定の温度にて混練し、ホットメルト組成物の前駆組成物、すなわち調製用組成物をまず調製する。

【0035】混練の際には、各成分の添加順序は特に留意する必要はないが、通常、ラジカル開始剤等の、成分どうしの重合や架橋等の化学反応を促進するものは混練の最後の段階で添加するのが良い。混練温度は、熱可塑性高分子のエポキシ基とアクリル化合物のエポキシ基と反応可能な官能基とが実質的に反応しない温度であり、通常80～140℃の範囲である。また、混練操作には、ニーダー、エクストルーダー、プラネタリーミキサー、ホモミキサー等の混練装置が使用できる。この様にして得られた調製用組成物は、通常、均一な液状の組成物である。

【0036】続いて、上記の様にして調製した調製用組成物に放射線を照射し、実質的に上記放射線重合性成分のみを重合させ、熱可塑性高分子と放射線共重合体との熱架橋反応を実質的に生じさせない様にして、本発明の反応性ホットメルト組成物を調製する。また、放射線が電子線の場合、組成物のホットメルト性を妨げない範囲で、熱可塑性高分子どうしを部分的に架橋させ、組成物の凝集力を高めることもできる。この様にして調製されたホットメルト組成物では、熱可塑性高分子からなる結晶相と、放射線共重合体からなるアモルファス相とからなる相分離構造が形成される。放射線としては、紫外線、電子線、X線、可視光線などが使用でき、その照射強度は、実質的に放射線重合性成分のみを重合させ、かつ照射の際の発熱などより、熱可塑性高分子のエポキシ基と、放射線共重合体のエポキシ基と反応可能な官能基とが、この段階で反応してしまわないレベルに選択される。たとえば、紫外線照射の場合、照射時間は数秒～数千秒 mJ/cm^2 を目安として行う。

【0037】7. ホットメルトフィルム接着剤

本発明のホットメルト組成物からなり、所定の厚みを有するフィルム状の反応性ホットメルト接着剤を形成するには、常温で液状のまたは加温により液化された調製用組成物を、ナイフコーター等の塗布手段により、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム等の基材上に塗布して前駆体層を形成し、その前駆体層に放射線を照射してフィルム化する方法が採用できる。この場合、フィルム状接着剤として使用するときには、基材からフィルム状接着剤を剥離して使用する。この場合のPETフィルムの塗布面に剥離剤を塗布しておくのが好ましい。

10

【0038】また、フィルム状接着剤の別の形成方法としては、押出法によりフィルム状前駆体を形成し、続いて放射線を照射する方法も採用できる。

【0039】フィルム状接着剤の厚みは、特に限定されないが、好ましくは0.001～5mm、特に好ましくは0.01～0.5mmの範囲である。厚みが薄すぎると、フィルム状接着剤としての取り扱いが困難になる傾向があり、反対に厚すぎると、厚さ方向で放射線重合反応が不均一になる結果、強度等の物性が不均一になり、接着剤としての信頼性が低下するおそれがある。この様にして形成されたフィルム状ホットメルト接着剤は、IC等の電子部品の接着に特に有用に利用される。

【0040】8. ホットメルト接着法

次のようにしてホットメルトフィルム接着剤を用いて被着体を接着することができる。ホットメルトフィルム接着剤を2つの被着体の間に挟み、所定の圧力を掛けながら、2つの被着体ごと所定時間、所定温度にて加熱する。この様な熱圧着操作の後、架橋反応が開始可能な温度で加熱し熱架橋を行う。また、通常のスティックタイプのホットメルト接着剤として使用する場合は、架橋反応が起きないか、若しくはコーティング操作を妨げる程度に熔融接着剤の粘度が上昇しない範囲の温度で加熱し、ホットメルトコーティングを行うことができる。この様な場合、一方の被着体上に接着剤をコーティングした後、接着剤が冷却固化する前に他方の被着体をこれに貼り合わせる。接着剤が冷却固化した後、被着体ごとに加熱して熱架橋を行い、接着を完了させることができる。被着体には、金属、ガラス、セラミック、プラスチック等の材質のものが使用できる。

【0041】9. その他の用途

本発明のホットメルト組成物は、プラスチックフィルム（たとえば、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン等）、繊維布、金属箔等の基材に固着させた接着剤層として使用すれば、接着テープとして使用できる。また、本発明によるホットメルト組成物は、接着剤用途の他、シール材としても使用できる。

【0042】

【実施例】以下の実施例により発明の実施の形態さらにを具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例1～17

まず、表1に示した各成分を混合した後、約100℃で混練し、均一な液状の調製用組成物を製造した。さらにその調製用組成物100重量部に対して、1重量部の光ラジカル開始剤（チバガイギー株式会社より入手可能な、「ダロキュア-D1173」）を添加した均一な液状組成物を、ナイフコーターによりPETフィルム上に塗布してフィルム前駆体を形成し、そのフィルム前駆体に紫外線を照射して固体化させ、それぞれのホットメル

(7)

11

ト組成物からなるフィルム状接着剤を作成した。塗布の際には、フィルム前駆体の厚さを0.2mmとした。また、紫外線照射は、高圧水銀灯を用い、約200秒の照射時間にて、 $1,000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の総照射エネルギーとなる様にして行った。

【0043】この様にして調製したフィルム状ホットメルト接着剤を、幅1cm、厚さ30 μm 、長さ4cmの銅箔と、幅14mm、厚さ1mm、長さ24mmのガラス板との間に、接着部分が幅10mm、長さ5mmとなる様に挟んで、180℃、10kg/cm²で10秒間、熱圧着操作を行い、これらの被着体を熱接着したものを測定用サンプルとした。また、銅箔とガラス板のそれぞれの接着されていない残りの部分は、後で述べる剥離テストの時のつまみしろである。また、実施例1、2、3、6、12および13においては、それぞれ同様に作成された別のサンプルを用いて同様に被着体を熱接着後、120℃、2時間のポストキュアを行ったサンプルを用意した。これらのサンプルの90°剥離強度を、常温にて剥離速度50mm/分の条件で測定した。結果を表1に示す。

【0044】また、実施例1および13のフィルム状接着剤を用い、上記と同様に熱圧着した後に、180℃、1時間のポストキュアを行い、同様に、ただし測定温度を180℃にして熱間剥離強度を測定したところ、実施例1および13ともに200g/cmであった。

【0045】弾性率の変化の測定

実施例1～17にて作成したフィルム接着剤において、ずり弾性率 G' の約60℃から約215℃の間の温度変化を、以下の装置を用い、5℃/分の昇温速度、6.28rad/秒の剪断速度において測定した：

装置：RDAII（レオメトリックス株式会社製の粘弾性測定装置）

プレートサイズ：25mm

プレートギャップ：0.7

パラレルプレートモード

150℃、180℃および190℃における測定値を表1に、また実施例13において得られたずり弾性率 G' の温度変化のグラフをを図1に示す。この結果から、本実施例の組成物では、150℃以上の温度で加熱すると架橋反応が起こり、弾性率 G' が増大することが確認された。

【0046】また、実施例13にて作成したフィルム接着剤を用いて、180℃、30秒間の加熱を行った後、120℃、140℃、160℃、および180℃の各一定温度に放置した時のずり弾性率の経時変化を測定した。結果を図2に示す。この結果から、本実施例では、上記の範囲の一定温度にてポストキュアを行うことにより、架橋反応が進行し、弾性率 G' が増大することが確認された。特に160℃以上の温度では、架橋反応速度が大きい。

12

【0047】相分離構造の観察、および熱可塑性高分子の融解の確認

実施例1～17のすべてフィルム状接着剤における偏光顕微鏡観察の結果、エポキシ基を有するポリオレフィンを含む熱可塑性高分子の結晶相と、放射線共重合体のアモルファス相との2相構造が確認された。また、実施例13のフィルム接着剤において、DSC（示差走査熱量計）測定を行ったところ、約90℃のところに熱可塑性高分子の結晶相の融解熱が観察された。結果を図3に示す。この結果から、加熱により結晶相の融解が起こり、架橋反応の引き金になることが確認された。なお、測定はパーキンエルマー株式会社製のDSCを用い、昇温速度10℃/分にて行った。

【0048】また、上記各実施例においては、粘着付与樹脂（成分D～D5）、第3の放射線共重合成分（成分E）、エポキシ基を有する熱可塑性高分子用の架橋剤（成分F及びG）は、主として放射線共重合体の相に含まれていたが、本発明の実施の形態はこの様な相構造に限定されるわけではない。

20 【0049】貯蔵安定性の評価

実施例13の未使用のフィルム接着剤の貯蔵安定性を、接着直後のフィルム接着剤のずり弾性率と、接着後25℃、50%RH（相対湿度）にて50日間放置した後のずり弾性率とを比較することにより評価した。ずり弾性率は以下の条件で測定し、150℃での測定値を用いた：

測定：RDAII

角周波数：10rad/秒

昇温モード5℃/分で、60℃から200℃までのずり弾性率を測定。接着直後のずり弾性率が $1.02 \times 10^4 \text{ dyn}/\text{cm}^2$ であるのに対して、50日間放置後は $1.04 \times 10^4 \text{ dyn}/\text{cm}^2$ であった。このずり弾性率の変化は極めて小さいものと言ってよく、接着剤性能に何等影響を与えるものではない。なお、このずり弾性率は、上記の場合と同様に測定された150℃における測定値であった。

【0050】以上の実施例に代表される本発明の実施の形態、すなわち、（a）グリシジルメタクリレート-エチレン共重合体（上記熱可塑性高分子として）、（b-1）イソボルニルアクリレート（上記脂肪族アクリレートとして）、（b-2）分子内にカルボキシル基を有するアクリレート（上記アクリル化合物として）からなる必須成分に、粘着付与樹脂および光ラジカル開始剤を含んでなるその他の成分を加えてつくられた調製用組成物では、溶剤を必要とすることなく、特に容易にフィルム状に成形でき、紫外線照射処理により容易に本発明による反応性ホットメルト組成物を調製することができる。また、この反応性ホットメルト組成物は、熱架橋タイプの接着剤として極めてすぐれた接着性能（剥離接着力）を有する。これは、加熱後のずり弾性率の向上からも分

(8)

13

14

かる様に、主としてすぐれた架橋性能に起因する。また、この反応性ホットメルト組成物は、貯蔵安定性も極めて高い。

* 【0051】

【表1】

*

実施例 番号	成 分 (重量比)	剥離強度 (kg/cm)		G' × 10 ⁻⁴ (dyn/cm ²)		
		I. A ¹⁾	P. C ²⁾	150℃	180℃	190℃
1	A/B/C/D=50/30/10/10	2.2	4.8	1.0	1.1	1.7
2	A/B/C/D2=50/30/10/10	1.1	1.9	1.2	2.0	3.4
3	A/B/C/D=50/35/10/5	0.8	1.7	2.4	4.7	8.1
4	A/B/C/D=50/25/10/15	0.4	—	0.5	0.3	0.6
5	A/B/C/D=40/40/20/10	0.6	—	0.9	0.8	1.4
6	A/B/C/D=60/20/20/10	0.8	3.3	0.8	0.6	1.0
7	A/B/C/D=50/20/20/10	1.6	—	0.3	0.2	0.3
8	A/B/C/D=50/45/5/10	0.3	—	1.6	1.4	3.7
9	A/B/C/D/E=50/25/5/10/10	0.2	—	10.9	36.2	47.3
10	A/B/C/D/E/F=60/25/5/10/5/5	0.3	—	29.5	58.5	58.9
11	A/B/C/D5=25/45/5/25	0.3	—	21.4	42.2	48.6
12	A/B/C/D3=50/30/10/10	0.8	4.6	0.4	28.0	92.0
13	A/B/C/D4=50/30/10/10	0.7	6.0	1.0	58.5	174.5
14	A/B/C/D4=60/20/10/10	0.7	—	3.2	82.0	226
15	A/B/C/D4=75/10/5/10	0.7	—	1.9	204	428
16	A/B/C=50/40/10	0.2	—	11.7	19.9	30.6
17	A/B/D/E/G=50/30/10/10/10	0.7	—	1.0	8.3	11.3

注 1) 接着直後。

2) 後硬化後。

【0052】表1中に示した材料：

A：ボンドファースト（BONDFAST）CG5001」（熱可塑性高分子）（住友化学工業株式会社製のグリシジルメタクリレート（G）－エチレン（E）共重合体。重量比G：E＝18：82。MFR＝350g／分。融点＝約100℃）

B：ライトアクリレート（LIGHTACRYLATE）（脂肪族アルキル（メタ）アクリレート）（共栄化学株式会社製のイソボルニルアクリレート）

C：アロニックス（ARONIX）M－5300【カルボキシルを有するアクリル化合物】（東亜合成株式会社製の6－ヒドロキシヘキサン酸アクリレート）

D：ピッコライト（Piccolyte）A（テルペン樹脂－粘着付与樹脂）（ハーキュレス（Hercules）株式会社製）

D2：エスコレッツ（EscoRez）1000（脂肪族系石油樹脂－粘着付与樹脂）（エクソン・ケミカルズ（Exxon Chemicals）株式会社製）

D3：ポリーパイル（POLY－PALE）レジン（重合ロジン樹脂－粘着付与樹脂）（ハーキュレス株式会社製）

D4：ダイメレックス（DYMEREX）レジン（重合ロジン樹脂－粘着付与樹脂）（ハーキュレス株式会社製）

D5：ボンダイン（BONDINE）HX8210（ポリオレフィン樹脂－粘着付与樹脂）（住友化学工業株式会社製のエチレン－エチルアクリレート－無水マレイン酸3元共重合体）

E：アクリエステル（ACRYESTER）－G（グリシジルメタクリレート、第3の放射線共重成分）（三菱レーヨン株式会社製）

F：2MZ－アジン（AZINE）（エポキシ基を有する熱可塑性高分子の架橋剤）（四国化学株式会社製の2，4－ジアミノ－6－[2'－メチル－イミダゾリル（1）']エチル－s－トリアジン）

G：9，9'－ビス（3－メチル－4－アミノフェニル）

50

(9)

15

フルオレン（エポキシ基を有する熱可塑性高分子の架橋剤）

【図面の簡単な説明】

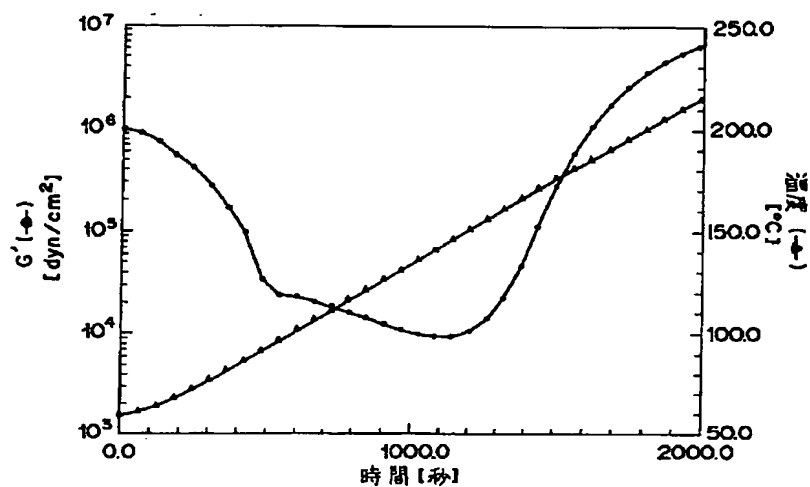
【図1】 実施例13で得られたずり弾性率 G' の温度変化を示すグラフ。

16

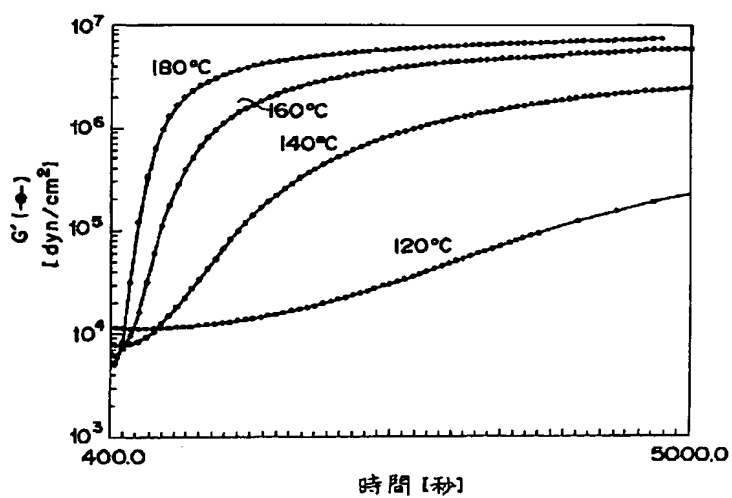
【図2】 実施例13で得られたずり弾性率 G' の経時変化を示すグラフ。

【図3】 実施例13のフィルム接着剤のDSCチャート。

【図1】

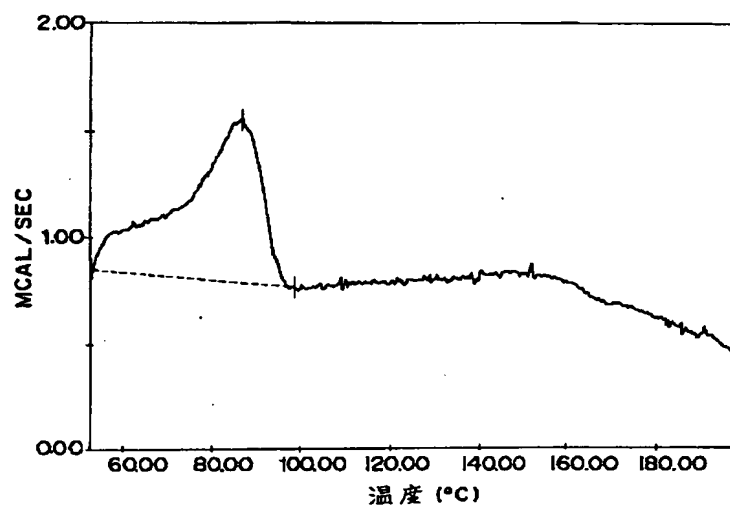


【図2】



(10)

【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
C 0 9 J 163/00

識別記号
J F M

庁内整理番号

F I
C 0 9 J 163/00

技術表示箇所

J F M